

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-326342

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/40  
H01M 4/66  
H01M 10/40

(21)Application number : 06-116299

(71)Applicant : MITSUBISHI CABLE IND LTD

(22)Date of filing : 30.05.1994

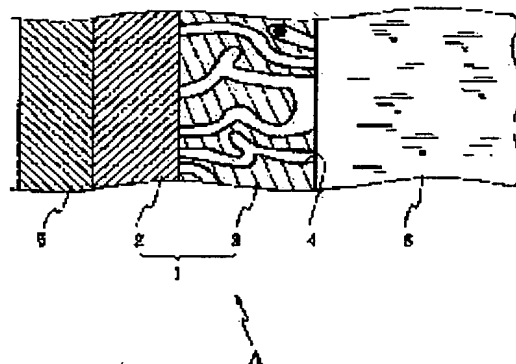
(72)Inventor : SOEJIMA HIROSHI  
TAKADA YOSHINORI

## (54) NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a negative electrode for lithium secondary battery which has a large charge/discharge capacity and a high electromotive force, and is minimized in the deterioration by repeat of charge/discharge, and a lithium secondary battery using this negative electrode.

**CONSTITUTION:** This negative electrode A for lithium secondary battery has a laminated body having a porous layer 3 consisting of Li alloy formed on the surface of a carbon layer 2. The Li alloy used in the porous layer 3 has a characteristic that the speed of absorption and release of Li is slow, compared with the carbon used in the carbon layer 2, and Li-Si alloy or Li-Zn alloy is particularly preferred. The composition ratio of each alloy is most preferably about Li:Si=1:(3.3-4.4) in the Li-Si alloy and about Li:Zn=1:(1-1.5) in the Li-Zn alloy.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-326342

(43)公開日 平成7年(1995)12月12日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/02		D		
4/40				
4/66	A			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-116299

(22)出願日 平成6年(1994)5月30日

(71)出願人 000003263

三菱電線工業株式会社

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地

(72)発明者 副島 博

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電  
線工業株式会社内

(72)発明者 高田 善典

兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電  
線工業株式会社内

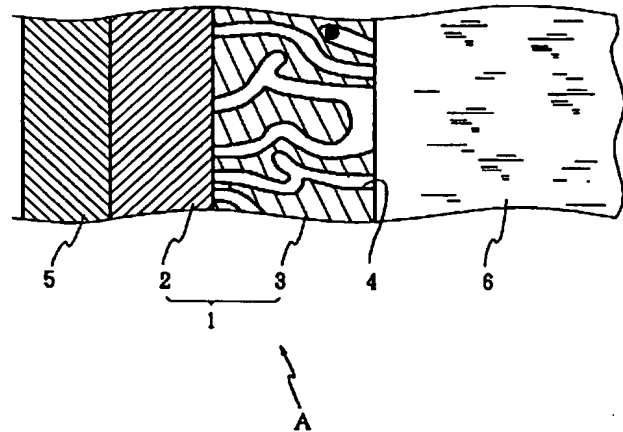
(74)代理人 弁理士 高島 一

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用負極およびそれを用いてなるリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 充放電容量が大きく、高い起電力で、充放電の繰り返しによる劣化の少ないリチウム二次電池負極、および該負極を用いてなるリチウム二次電池を提供すること。

【構成】 カーボン層2の表面に、Li合金からなる多孔性の層3が形成されてなる積層体を活物質層1として有するリチウム二次電池用負極Aである。多孔性の層3に用いられるLi合金は、カーボン層2に用いられるカーボンに比べて、Liの吸収と放出の速度がゆるやかな特性を有するものであり、特に、Li-Si合金やLi-Zn合金が好ましい。また、これら各合金の組成比は、Li-Si合金がLi:Si=1:(3.3~4.4)、Li-Zn合金がLi:Zn=1:(1~1.5)程度が最も好ましい。



A リチウム二次電池用負極

1 活物質層

2 カーボン層

3 多孔性の層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボン層上にLi合金からなる多孔性の層が形成されてなる積層体を活物質層として有することを特徴とするリチウム二次電池用負極。

【請求項2】 Li合金が、Li-Si合金又はLi-Zn合金である請求項1記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項3】 Li-Si合金の組成比（成分元素の数の比）がLi:Si=1:（3.3～4.4）であり、Li-Zn合金の組成比がLi:Zn=1:（1～1.5）である請求項2記載のリチウム二次電池用負極。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極を備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池に関し、詳しくは高起電力・大放電容量を有するとともに、充放電に係るサイクル寿命に優れたリチウム二次電池用負極、およびその負極を用いてなるリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Liは、充放電容量・起電力の面から二次電池の負極用の活物質として優れた素材である。しかし、リチウムは、充電時における負極上への析出の際に、針状の結晶（デンドライト）として成長しやすい性質を有し、該デンドライトが種々の問題を発生させる。上記Liデンドライトの成長の仕方が、成長と欠落とを繰り返すものである場合、この欠落したLiは、電荷の供給が絶たれるため、充放電に関係しないものとなる場合が多い。従って、Liは必要以上に消耗し、充放電サイクル特性は劣化する。また、Liデンドライトの成長の仕方が、欠落せずに成長を続けるものである場合、この針状の結晶はついには正極に接触し、短絡トラブルを引き起こすことになる。従来、これらのトラブルを解決するため、負極の材料としてカーボン、又はLi合金（Li-Si、Li-Zn等）を用いるということがなされている。しかし、カーボン負極は、比較的大きな放電容量が得られるが、起電力が低いという問題がある。一方、Li-Si、Li-Zn等のLi合金による負極は、Liに匹敵する程の高い電極電位を示し高起電力を発生するが、Liの吸収・放出の速度が低いために充放電容量が小さく、実用的でないという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、充放電容量が大きく高い起電力を有しながら、特に充放電の繰り返しによる劣化の少ないリチウム二次電池用負極を提供することである。また、本発明の他の目的は、上記リチウム二次電池用負極を用いて、大容量・高起電力で、充放電のサイクル寿命に優れたリチウム二次電池を

提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用負極は、以下の特徴を有するものである。

(1) カーボン層上にLi合金からなる多孔性の層が形成されてなる積層体を活物質層として有することを特徴とするリチウム二次電池用負極。

(2) Li合金が、Li-Si合金又はLi-Zn合金である(1)記載のリチウム二次電池用負極。

(3) Li-Si合金の組成比（成分元素の数の比、以下同様）が、Li:Si=1:（3.3～4.4）であり、Li-Zn合金の組成比が、Li:Zn=1:（1～1.5）である(2)記載のリチウム二次電池用負極。また、本発明のリチウム二次電池は、上記(1)～(3)のいずれかに記載のリチウム二次電池用負極を備えることを特徴とするものである。

【0005】本発明のリチウム二次電池用負極が、カーボンとLi合金の各々の特徴を兼ね備える負極となり得るための構成を、以下に図を用いて説明する。図1は、本発明のリチウム二次電池用負極（以下、「負極」）の一例をリチウム二次電池の一部として部分的に拡大し模式的に示す図である。同図に示すように、本発明の負極Aの構成は、カーボン層2上に、Li合金からなる多孔性の層3が形成されてなる積層体を活物質層1として有することを特徴とするものである。また、同図において、4はLi合金からなる多孔性の層3に多数存在する孔、5は導電体層、6は電解液であり、該孔4によってカーボン層2の表面は電解液6に露出される。また、本発明のリチウム二次電池は、本発明のリチウム二次電池用負極を用いるものであって、該負極に、正極・セパレータ・電解質・ケース等、所定の必須要素を組み合わせで種々の態様として形成される二次電池である。

## 【0006】

【作用】負極を上記のような構成とすることで、同じ電解液中にカーボンとLi合金とが一体となって、電気的に接続されて1つの負極として存在し、しかも図1に示すように、電解液6側から見たときに、多孔性の層3が有する孔4の一番奥に、カーボン層2が存在することになる。このような構成によって、次の3つの主な作用が示される。

(1) 充放電過程においては、電解液中のLiイオンは多孔性の層のLi合金上には電析せず、該Li合金内の孔を通過しカーボン層上に優先的に電析する。この作用は、本発明における材料選択面での特徴であり、Li合金が、カーボンに比べて電解質に対するLiの吸収と放出の速度がゆるやかな特性を有することによる。詳しくは、該Li合金の表面におけるLiの陽極溶解・電析の分極抵抗が、カーボンの表面におけるそれよりも大きいことによるものである。Li合金とカーボンとを一体的に負極の活物質層として用いると、Li合金は、カーボ

ンに比べてLiを吸収・放出しにくいので、負極の活物質層におけるLiの電析・陽極溶解は、カーボン表面上にて優先的に進行する。

(2) カーボン層が大きな放電容量を分担し、Li合金からなる多孔性の層は高い起電力発生を分担する。この作用は、本発明の構造面の特徴によって得られるものであって、上記(1)の材料選択面の特徴であるところの、カーボン表面へ優先的にLiが析出するという作用を生かしながらも、これとは相反する作用、即ち、カーボンの特性と上記Li合金の特性とが両立するという作用である。即ち、Liイオンがカーボン層上に到達するためには、必ずLi合金の孔内を通過しなければならないという構造によって、Li合金と電解液との界面においても、Liイオンの電気化学反応が可逆的に進行するようになり、電極電位を発生して、カーボン層とLi合金層とが負極機能を分担する。即ち、Liはカーボンに対して優先的に析出するが、これによってもLi合金の存在価値は失われることはなく、その特性を発揮しうる。

(3) 活物質層全体としての表面積は、充分大きくなるため、表面に対する電流密度が小さくなる。この作用は、単に活物質層の多孔性によって得られるというのではなく、上記(1)と(2)の作用のもとで成立するものである。これによって、Liは好適に分散し、集中的な析出が抑制される。

【0007】カーボン層に用いる炭素材料としては、結晶性の高いものが好ましく、グラファイト、天然黒鉛等が例示される。

【0008】多孔性の層を形成するLi合金としては、本発明の目的を達成しうるものである限り特に制限はなく、例えば、以下のものが挙げられる。Li-M1-Te系合金。ただしM1は、Ag、Zn、Ca、Al、Mg等より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分であって、その組成比(成分元素の数の比、以下同様)が、 $Li:M1:Te=80\sim150:1\sim20:0.001\sim2$ である。Li-M2-Cd系合金。ただしM2は、Sn、Bi、Pb、In等より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分であって、その組成比が、 $Li:M2:Cd=70\sim90:10\sim30:10\sim30$ である。Li-M3-Si系合金。ただしM3は、Al、Y、Fe、Er等の希土類金属より選ばれる一種の金属または二種以上の合金成分であって、その組成比が、 $Li:M3:Si=5\sim7:0.5\sim2:1\sim2$ である。Li-In-Zn系合金(組成比 $Li:In:Zn=2\sim6:0.5\sim1.5:0.5\sim1.5$ )。Li-Ag系合金(組成比 $Li:Ag=80\sim99:1\sim20$ )

その他、 $Li_6Hg$ 、 $Li_4Ba$ 、 $Li_2Ca$ 、 $Li_5Pd$ 、 $Li_5Pt$ 、 $Li_{23}Sr_6$ 等が例示される。また、Li-Si、Li-Znは、高い起電力が得られる好ましい負極材料である。Li-Si合金の組成比は、

$Li:Si=1:(1\sim10)$ 程度、好ましくは $Li:Si=1:(3\sim5)$ 、特に $Li:Si=1:(3.3\sim4.4)$ が、金属リチウムの結晶の析出を抑制しつつ、高い起電力を保持するという点で好ましい。Li-Zn合金の組成比は、 $Li:Zn=1:(0.5\sim5)$ 程度、好ましくは $Li:Zn=1:(0.8\sim3)$ 、特に $Li:Zn=1:(1\sim1.5)$ が、上記Li-Si合金の場合と同様の理由によって好ましい。

【0009】Li合金からなる層を多孔性とする目的は、上記の様に、カーボン層の表面をLi合金内部の孔の一番奥に於いて電解液6に露出させることである。従って、本明細書でいう多孔性は、材料中に微細な孔が不規則に又は規則的に多数存在するものであって、電解液が材料の一方の面から該孔内に浸入し、他の面(カーボン層との接触面)へ、よく連通できるものを好ましいものとする。また、Li合金からなる層を多孔性とする場合の多孔度は、空隙率にして20~80%程度、好ましくは30~70%、特に好ましくは50~60%が、起電力を低下させずに、イオンの拡散能を高めるという理由で適している。

【0010】上記Li合金を用いて多孔性の層を形成する方法は、特に制限されるものではないが、各種の蒸着法が用いられ、特に好ましい方法として、焼結法、加圧鋳造法、溶射法が挙げられる。

【0011】焼結法は、原料金属粒子を加熱により拡散接合させることによって多孔性材料を形成する方法である。この方法では、先ず、ガストマイズ法によって、Li合金の粒子を作製する。ガストマイズ法は、減圧雰囲気中に熔融金属をノズルを介して噴射し金属粒子を作る方法である。このLi合金の粒子の一定量に揮発性有機溶媒を加え、流動性を付与してペースト状物とし、このペースト状物をCu、Al等の良導体金属からなる導電体層テープ上に展開する。次いで、これを120℃程度に加熱し、有機溶媒を揮散させると同時にLi合金の粒子を拡散接合させ、多孔性材料を得る。Li合金の粒子の拡散接合は、有機溶媒の揮散後、軽く圧着することによっても行なうことが可能である。原料の金属粒子径は1~50μm程度が好ましく、特に5~20μmは、形成される多孔状態が微細かつ緻密であり、しかも粘性の高い電解液の吸収性を損なわないという点から好ましい。

【0012】加圧鋳造法は、多孔性ガラスビーズ粒子・多孔性炭素粒子等の多孔性粒子の中に液相の原料金属を加圧鋳造する方法である。先ず、多孔性粒子の所定量に揮発性有機溶剤を加え流動性を付与してペースト状物とする。このペースト状物を、上記と同様の導電体層テープ上に展開し、加熱乾燥により有機溶剤を揮散させる。次いで、多孔性粒子間に液相のLi合金を加圧鋳造し、全体をプレスすることにより多孔粒子を粉砕させた後、ヘキサン等の無極性溶媒中で超音波洗浄し、粉砕した多

孔粒子を除去し、多孔性材料を得る。

【0013】溶射法は、粉末粒径、溶射距離、冷却速度等の溶射パラメータを調整して多孔性の膜を形成する方法である。溶射はプラズマ溶射であり、アルゴン常圧雰囲気又は減圧雰囲気にて被膜を形成する。

【0014】導電体層5は、電池の形状によっては集電体とも呼ばれる電流路であり、該導電体層5上にカーボン層2が形成される。導電体層5の材料としては、良導体の金属が好ましく、Cu、Alの他、Au、Ag、Ni等が例示される。

【0015】本発明のリチウム二次電池用負極を用いることによって、優れたリチウム二次電池を形成することができる。該リチウム二次電池の正極を構成する正極材としては特に限定されず、通常リチウム二次電池の正極に使用される正極材が使用でき、例えば、 $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li-CO-P$ 系複合酸化物( $LiCo_{0.5}P_{0.5}O_2$ 、 $LiCo_{0.4}P_{0.6}O_2$ 、 $LiCo_{0.6}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.3}Ni_{0.3}P_{0.4}O_2$ 、 $LiCo_{0.2}Ni_{0.2}P_{0.6}O_2$ 等)、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $MoO_3$ 等を活物質とする正極材が使用できる。これらのなかでも、二次電池の起電力や充放電電圧を特に高くすることができる $Li-CO-P$ 系複合酸化物が好適に使用できる。

【0016】本発明においては、負極の活物質部が基本的にLiを含有するものであるから、上記正極の活物質としてLiを含有しないもの( $V_2O_5$ 、 $MnO_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $MoO_3$ 等)を用いてもよいが、Liを含有する正極の活物質( $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li-CO-P$ 系複合酸化物等)を使用すると、前記負極活物質の量を少なくすることができる。また、上記正極の活物質には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電材料が、またポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン等の結着剤が配合される。

【0017】電解質としては、塩類を有機溶媒に溶解させた電解液や固体電解質が使用できる。電解質が液状、即ち、電解液の場合、この塩類としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 等が使用でき、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、スルホラン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルおよびこれらの混合物等の有機溶媒に溶解させて濃度0.1~3モル/リットルに調製して使用される。この電解液は、通常、多孔性ポリマーやガラスフィルタのようなセパレータに含浸あるいは充填させて使用される。電解質が固体電解質の場合、上記塩類がポリエチレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド等やこれ

らの誘導体、混合物、複合体等に混合されて使用される。この固体電解質は、負極と正極とのセパレータを兼ねる。

【0018】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

本実施例では、 $Li-Si$ 合金からなる多孔性の層をカーボン層上に形成し、これを活物質層として有する負極の具体的な製造工程を示し、さらにこの負極を用いて作製した円筒形のリチウム二次電池の一例を示す。

【0019】〔負極の作製〕厚さ $10\mu m$ 、幅 $41mm$ 、長さ $300mm$ のCuテープ上に、平均粒径 $5\mu m$ の天然黒鉛粒子を有機溶媒を用いて展開し、溶媒を揮散させて、厚さ $80\mu m$ のカーボン層を形成した。ただし、天然黒鉛粒子の結着材としてPVDFを1重量%添加して用いた。該カーボン層上に、プラズマ容射により、 $Li_{3.5}Si$ 合金を多孔性を呈するように厚さ $5\mu m$ の膜として形成し、テープ状の負極(負極テープ)とした。

【0020】〔正極の作製〕炭酸リチウムと、塩基性コバルトと、リン酸含有率85%のリン酸水溶液とを組成比(成分元素の数の比)で $Li:Co:P=2:1:5:0.5$ となる量をそれぞれ秤量して十分に混合した後、これをアルミナ坩堝にに入れて $900^\circ C$ で24時間加熱処理し、酸化物質を製造した。この酸化物質は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩およびコバルト酸化物からなる混合物である。この混合物を粉碎し、ふるいによって平均粒径 $20\mu m$ の粉末に調整した。この粉末を46重量部とアセチレンブラック4重量部、ポリフッ化ビニリデン2重量部、 $n$ -メチルピロリドン50重量部を混合し、これを幅 $38mm$ 、長さ $300mm$ 、厚さ $20\mu m$ のアルミテープに塗布し、さらに真空乾燥を行い、厚さ $100\mu m$ のテープ状の正極(正極テープ)を作製した。

【0021】〔電解液の調製〕炭酸プロピレンに1モル/リットルの過塩素酸リチウムを溶解し、非水溶液電解質の電界液とした。

【0022】〔リチウム二次電池の組み立て〕上記負極テープと正極テープとによってポリプロピレン製セパレータを挟んで3層とし、これを巻いて電池缶に挿入し、電界液 $3ml$ を注入した後、電極の接続、電池缶の封止等を行い、単3型(円筒形)のリチウム二次電池を得た。

【0023】〔充放電特性〕上記リチウム二次電池の放電容量および起電圧の初期の最大値は $500mAh$ 、 $4.5V$ であり、大容量・高起電力であることが確認できた。このリチウム二次電池を用いて、充電電流 $100mA$ にて起電力が $4.2V$ に到達するまで充電して1時間休止し、充電電流と同じ電流値にて起電力が $2.75$

Vになるまで放電させて1時間休止する、という充放電サイクルを50回繰り返した。充放電サイクル後の放電容量維持率は85%、電池の単位重量当たりの放電容量は120mAh/gであった。

#### 【0024】実施例2

実施例1における負極の多孔性の層を形成するLi合金を、 $Li_{3.5}Si$ 合金に代えて $Li_{1.2}Zn$ 合金とした以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を製作し、実施例1と同様の充放電特性を調べたところ、リチウム二次電池の放電容量および起電圧の初期の最大値は520mAh、4.4Vであり、大容量・高起電力であることが確認でき、また、充放電サイクル後の放電容量維持率は91%、電池の単位重量当たりの放電容量は110mAh/g、開回路電圧は4.1Vであった。

#### 【0025】比較例1

上記実施例1または2における負極テープに代えて、0.2mmの金属Li箔だけを負極テープとして用いた以外は、上記実施例と同様にしてリチウム二次電池を製作し、同様の充放電サイクル試験を行ったところ、充放電サイクル後の放電容量維持率は0%であった。

20

#### 【0026】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明のリチウム二次電池用負極は、カーボンが大きな放電容量を分担し、Li合金からなる多孔性の層が高い起電力発生を分担する。この作用によって、大きな放電容量と高い起電力とを兼ね備えるリチウム二次電池を提供することができる。さらに、電解液に接する負極全体の表面積が大きいので、Liイオンが分散し、デンドライトの成長を抑制することができる。これによって、充放電の繰り返しによる劣化の少ないリチウム二次電池を提供することができる。

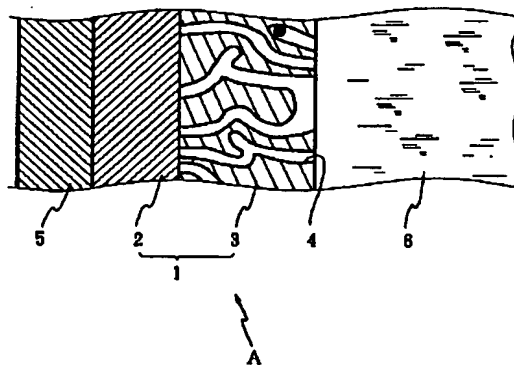
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池用負極の一例を、電池の一部として部分的に拡大し模式的に示す図である。

#### 【符号の説明】

- A リチウム二次電池用負極
- 1 活物質層
- 2 カーボン層
- 3 多孔性の層

【図1】



- A リチウム二次電池用負極
- 1 活物質層
- 2 カーボン層
- 3 多孔性の層